

# Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-130652

(43) 公開日 平成7年(1995)5月19日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/20		8122-4M		
C 0 1 B 33/02		E 7202-4G		
H 0 1 L 27/12		R		
29/786				
		9056-4M	H 0 1 L 29/78	3 1 1 Y
		審査請求 未請求	請求項の数14	FD (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-294633

(22) 出願日 平成5年(1993)10月29日

(71) 出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地

(72) 発明者 大谷 久

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72) 発明者 宮永 昭治

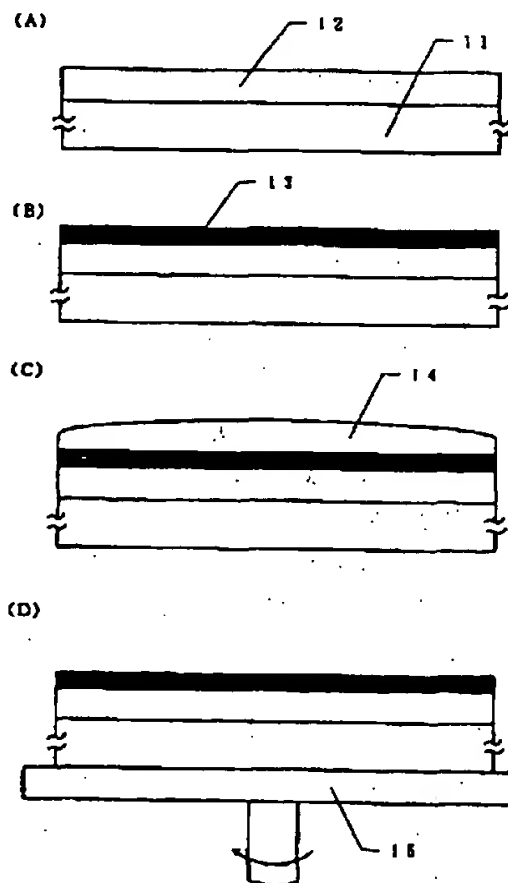
神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54) 【発明の名称】 半導体作製方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶化を助長する触媒元素を用いて、550℃程度、4時間程度の加熱処理で結晶性珪素を得る方法において、触媒元素の導入量を精密に制御する。

【構成】 ガラス基板11上に形成された非晶質珪素膜12上に極薄の酸化膜13を形成し、ニッケル等の触媒元素を10～200ppm(要調整)添加した酢酸塩溶液等の水溶液14を滴下する。この状態で所定の時間保持し、スピナー15を用いてスピンドライを行なう。そして、550℃、4時間の加熱処理を行なうことにより、結晶性珪素膜を得る。上記構成において、溶液中の触媒元素の濃度を調整することで、完成した結晶性珪素膜中における触媒元素の濃度を精密に制御することができる。



### 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非晶質珪素膜上に該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、前記非晶質珪素膜を加熱処理することによる結晶化させる工程と、を有する半導体作製方法。

【請求項 2】 非晶質珪素膜上に酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜上に珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項３】 非晶質珪素膜上に１００Å以下の酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜上に珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項4】 非晶質珪素膜上に該珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含有させた溶液を選択的に塗布する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより前記選択的に溶液が塗布された領域から、前記溶液が塗布されなかった領域に向かって結晶成長を行なう工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項 5】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、  
触媒元素として Ni を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項6】 請求項1または請求項2または請求項3または請求項4において、  
触媒元素として、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbから選ばれた一種または複数種類の元素を用いることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 7】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、  
触媒元素として、VIII 族、IIb 族、IVb 族、Vb 族元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 8】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、溶液中の触媒元素の濃度を 50 ppm 以下とすることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 9】 請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、溶液中の触媒元素の濃度を 10 ppm 以下とすることを特徴とする半導体作製方法。

【請求項10】請求項1または請求項2または請求項3または請求項4において、溶液中の触媒元素の濃度を変

化することによって、結晶性珪素膜中に含まれる触媒元素の濃度を制御することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 11】請求項 1 または請求項 2 または請求項 3 または請求項 4 において、触媒元素を含む溶液を塗布した後、所定の時間その状態を保持し、しかる後に不要な溶液を除去することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 12】請求項 10 において、所定の時間を変化させることによって、結晶珪素膜中に含まれる触媒元素の濃度を制御することを特徴とする半導体作製方法。

【請求項 13】非晶質珪素膜上に酸化膜を形成する工程と、  
前記酸化膜上に珪素膜の Ni を 10～200 ppm 以下含有させた酢酸塩溶液を滴下する工程と、  
該工程の後その状態を 0.5 分以上保持する工程と、  
スピナーを用いて不要な溶液を除去する工程と、  
前記非晶質珪素膜を加熱処理することにより結晶化させる工程と、  
を有する半導体作製方法。

【請求項 14】非晶質珪素膜上に直接あるいは間接に前記非晶質珪素膜の結晶化を助長する触媒元素を含む溶液を選択的に塗布する工程と、加熱処理を施すことにより、前記選択的に溶液が塗布された第 1 の領域を結晶成長させるとともに、該領域から前記選択的に溶液は塗布されなかった第 2 の領域へと結晶成長を行なう工程と、を有し、前記第 1 の領域の結晶珪素膜中における触媒元素の濃度に比較して、前記第 2 の結晶性珪素膜中における触媒元素の濃度が低いことを特徴とする半導体作製方法。

【発明の詳細な説明】

(0001)

【産業上の利用分野】本発明は結晶性を有する半導体の作製方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】薄膜半導体を用いた薄膜トランジスタ（以下TFT等）が知られている。このTFTは、基板上に薄膜半導体を形成し、この薄膜半導体を用いて構成されるものである。このTFTは、各種集積回路に利用されているが、特にアクティブマトリックス型の液晶表示装置の各画素の設けられたスイッチング素子、周辺回路部分に形成されるドライバー素子として注目されている。

【0003】TFTに利用される薄膜半導体としては、非晶質珪素膜を用いることが簡便であるが、その電気的特性が低いという問題がある。TFTの特性向上を得るためには、結晶性を有するシリコン薄膜を利用するばよい。結晶性を有するシリコン膜は、多結晶シリコン、ポリシリコン、微結晶シリコン等と称されている。この結晶性を有するシリコン膜を得るためには、まず非晶質珪素膜を形成し、しかる後に加熱によって結晶化さればよ



酸性に鑑みて決められる値である。

【0017】また、触媒元素を含んだ溶液を選択的に塗布することにより、結晶成長を選択的に行なうことができる。特にこの場合、溶液が塗布されなかった領域に向かって、溶液が塗布された領域から珪素膜の面に平行な方向に結晶成長を行なうことができる。この珪素膜の面に平行な方向に結晶成長が行なわれた領域を本明細書中においては横方向に結晶成長した領域ということとする。

【0018】またこの横方向に結晶成長が行なわれた領域は、触媒元素の濃度を低いことが確かめられている。半導体装置の活性層領域として、結晶性珪素膜を利用することは有用であるが、活性層領域中における不純物の濃度は一般に低い方が好ましい。従って、上記横方向に結晶成長が行なわれた領域を用いて半導体装置の活性層領域を形成することはデバイス作製上有用である。

【0019】本発明においては、触媒元素としてニッケルを用いた場合に最も顕著な効果を得ることができる。が、その他利用できる触媒元素の種類としては、好ましくはNi、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、In、Sn、Pd、Sn、Pd、P、As、Sbを利用することができる。また、VIII族元素、IIb、IVb、Vb元素から選ばれた一種または複数種類の元素を利用することもできる。

【0020】

【実施例】 【実施例 1】

【0021】本実施例では、ガラス基板上の結晶性を有する珪素膜を形成する例を示す。まず図1を用いて、触媒元素（ここではニッケルを用いる）を導入するところまでを説明する。本実施例においては、基板としてコーニング7059ガラスを用いる。またその大きさは100mm×100mmとする。

【0022】まず、非晶質珪素膜をプラズマCVD法やLPCVD法によってアモルファス状のシリコン膜を100~1500Å形成する。ここでは、プラズマCVD法によって非晶質珪素膜12を1000Åの厚さに成膜する。(図1(A))

【0023】そして、汚れ及び自然酸化膜を取り除くためにフッ酸処理を行い、その後酸化膜13を10~50Åに成膜する。汚れが無視できる場合には、この工程を省略しても良いことは言うまでもなく、酸化膜13の代わりに自然酸化膜をそのまま用いれば良い。なお、この酸化膜13は極薄のため正確な膜厚は不明であるが、20Å程度であると考えられる。ここでは酸素雰囲気中でのUV光の照射により酸化膜13を成膜する。成膜条件は、酸素雰囲気中においてUVを5分間照射することによって行なった。この酸化膜13の成膜方法としては、熱酸化法を用いるのでもよい。また過酸化水素による処理によるものでもよい。

【0024】この酸化膜13は、後のニッケルを含んだ

酢酸塩溶液を塗布する工程で、非晶質珪素膜の表面全体に酢酸塩溶液を行き渡らせるため、即ち濡れ性の改善の為のものである。例えば、非晶質珪素膜の表面に直接酢酸塩溶液を塗布した場合、非晶質珪素が酢酸塩溶液を弾いてしまうので、非晶質珪素膜の表面全体にニッケルを導入することができない。即ち、均一な結晶化を行うことができない。

【0025】つぎに、酢酸塩溶液中にニッケルを添加した酢酸塩溶液を作る。ニッケルの濃度は100ppmとする。そしてこの酢酸塩溶液を非晶質珪素膜12上の酸化膜13の表面に2ml滴下し、この状態を5分間保持する。そしてスピナーを用いてスピンドライ(2000rpm、60秒)を行う。(図1(C)、(D))

【0026】酢酸溶液中におけるニッケルの濃度は、10 ppm以上であれば実用になる。また溶液としては、塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩を用いることができる。また、有機系のオクチル酸塩やトルエン溶液を用いることもできる。この場合は、酸化膜13は不要であり、直接非晶質珪素膜上に触媒元素を導入することができる。

【0027】上記溶液の塗布の後、5分間その状態を保持させる。この保持させる時間によっても、最終的に珪素膜12中に含まれるニッケルの濃度を制御することができるが、最も大きな制御因子は溶液の濃度である。

【0028】そして、加熱炉において、窒素雰囲気中において550度、4時間の加熱処理を行う。この結果、基板11上に形成された結晶性を有する珪素薄膜12を得ることができる。

【0029】上記の加熱処理は450度以上の温度で行うことができるが、温度が低いと加熱時間を長くしなければならず、生産効率が低下する。また、550度以上とすると基板として用いるガラス基板の耐熱性の問題が表面化してしまう。

【0030】〔実施例2〕本実施例は、実施例1に示す作製方法において、1200Åの酸化珪素膜を選択的に設け、この酸化珪素膜をマスクとして選択的にニッケルを導入する例である。

【0031】図2に本実施例における作製工程の概略を示す。まず、ガラス基板（コーニング7059、10cm角）上にマスクとなる酸化珪素膜21を1000Å以上、ここでは1200Åの厚さに成膜する。この酸化珪素膜21の膜厚については、発明者等の実験によると500Åでも問題がないことを確認しており、膜質が緻密であれば更に薄くても良いと思われる。

【0032】そして通常のフォトリソパターニング工程によって、必要とするパターンに酸化珪素膜21をパターニングする。そして、酸素雰囲気中における紫外線の照射で薄い酸化珪素膜20を成膜する。この酸化珪素膜20の作製は、酸素雰囲気中でUV光を5分間照射することによって行なわれる。なおこの酸化珪素膜20の厚さは20~50Å程度と考えられる(図2(B))。尚、







アクティブマトリクス型液晶表示装置として完成する。

【0066】本実施例の構成を採用した場合、活性層中に存在するニッケルの濃度は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度あるいはそれ以下であると考えられる。

【0067】本実施例においては、ニッケルを導入した部分を結晶化させた例を示したが、実施例2に示すようにニッケルを選択的に導入し、その部分から横方向（基板に平行な方向）に結晶成長した領域を用いて電子デバイスを形成してもよい。この場合、デバイスの活性層領域におけるニッケル濃度をさらに低くすることができ、デバイスの電気的安定性や信頼性の向上から極めて好ましい構成とすることができる。

【0068】

【効果】ニッケルの導入方法として、溶液を用いることによって、ニッケルの濃度を精密に制御して添加できるようになり、結晶性珪素膜を用いた信頼性の高い電子デバイスを提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例の工程を示す

【図2】 実施例の工程を示す。

【図3】 溶液中のニッケル濃度と横方向への結晶成長距離との関係を示す。

【図4】 ニッケルが導入された領域のニッケル濃度を

示す。

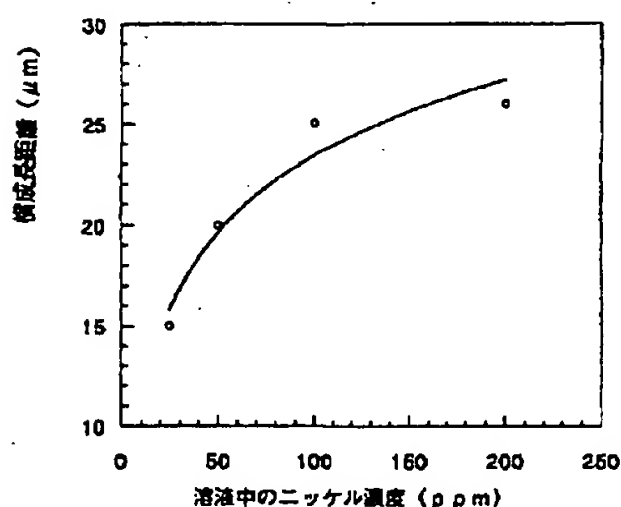
【図5】 ニッケルが導入された領域から横方向に結晶した領域におけるニッケル濃度を示す。

【図6】 実施例の作製工程を示す。

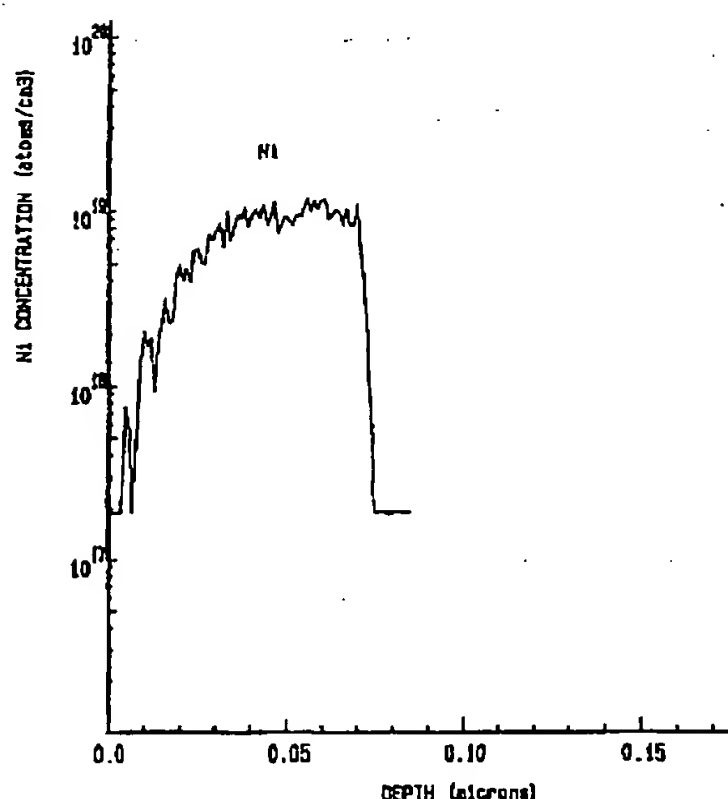
【符号の説明】

- 11・・・ガラス基板
- 12・・・非晶質珪素膜
- 13・・・酸化珪素膜
- 14・・・ニッケルを含有した酢酸溶液膜
- 15・・・ズビナ
- 21・・・マスク用酸化珪素膜
- 20・・・酸化珪素膜
- 11・・・ガラス基板
- 104・・・活性層
- 105・・・酸化珪素膜
- 106・・・ゲイト電極
- 109・・・酸化物層
- 108・・・ソース/ドレイン領域
- 109・・・ドレイン/ソース領域
- 110・・・層間絶縁膜（酸化珪素膜）
- 111・・・画素電極（ITO）
- 112・・・電極
- 113・・・電極

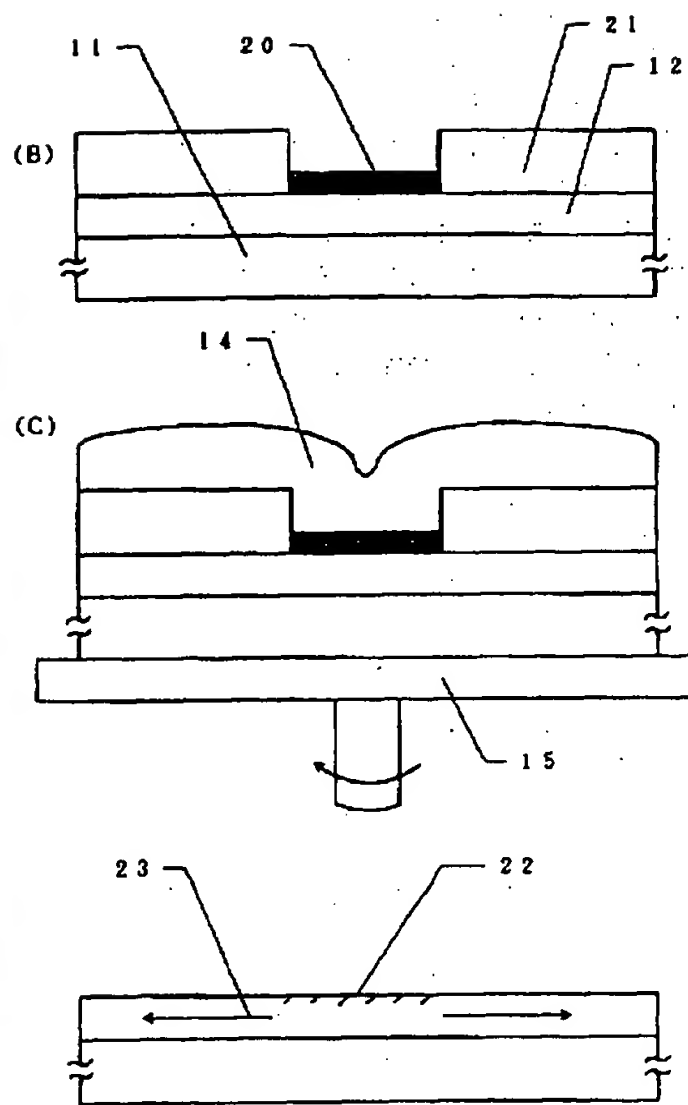
【図3】



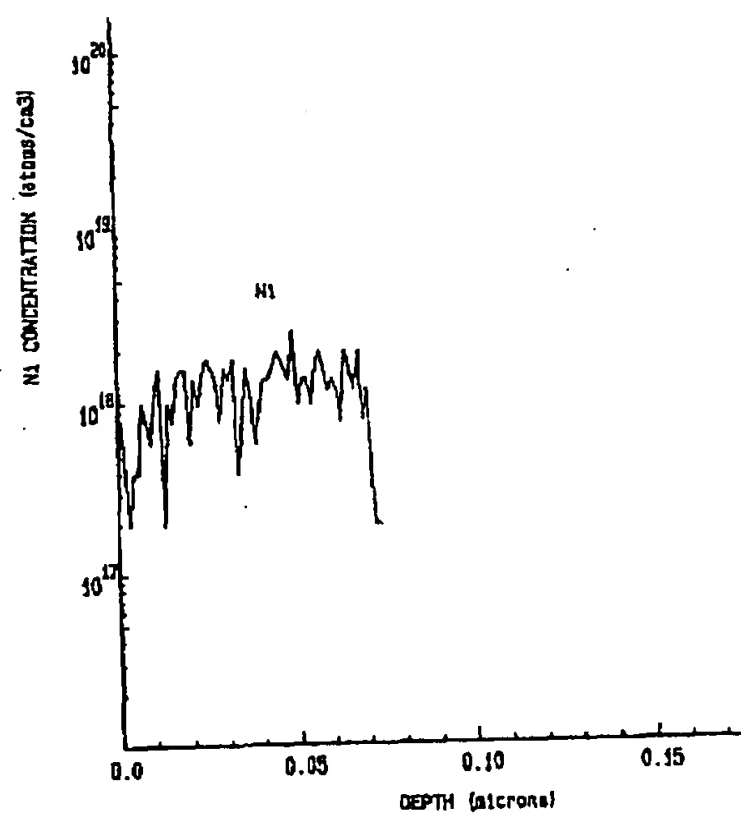
【図4】



【图 2】

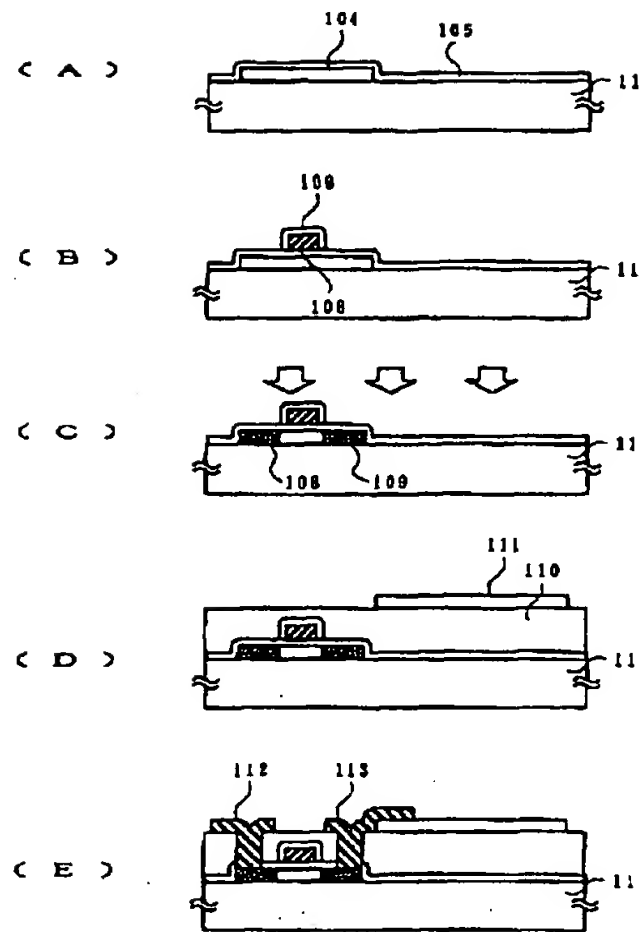


【図 5】





【図 6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
H 0 1 L 21/336

識別記号      庁内整理番号      F I

### 技術表示箇所

Seal 2/9/95  
DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 1998 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04838052

MANUFACTURE OF SEMICONDUCTOR

PUB. NO.: 07-130652 [JP 7130652 A]

PUBLISHED: May 19, 1995 (19950519)

INVENTOR(s): OTANI HISASHI

MIYANAGA SHOJI

APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese  
Company

or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 05-294633 [JP 93294633]

FILED: October 29, 1993 (19931029)

INTL CLASS: [6] H01L-021/20; C01B-033/02; H01L-027/12; H01L-029/786;  
H01L-021/336

JAPIO CLASS: 42.2 (ELECTRONICS -- Solid State Components); 13.2 (INORGANIC  
CHEMISTRY -- Inorganic Compounds)

JAPIO KEYWORD:R002 (LASERS); R004 (PLASMA)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To strictly control the introduced amount of a catalyst element in  
a method of obtaining crystalline silicon by heat treatment by using the  
catalytic element promoting crystallization.

CONSTITUTION: An extremely thin oxide film 13 is formed on an amorphous  
silicon film 12 formed on a glass substrate 11 and a water solution 14 of  
an acetate solution or the like having 10 to 200ppm (to be adjusted) of a  
catalytic element such as nickel. This state is held for a prescribed time  
and spin drying is performed by using a spinner 15. Then, heat treatment is  
performed at 550 deg.C for four hours so as to obtain a crystalline silicon

film. In this constitution, concentration of a catalytic element in a finished crystalline silicon film can be accurately controlled by adjusting the concentration of the catalytic element in the solution.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**